

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07073878 A**

(43) Date of publication of application: **17 . 03 . 95**

(51) Int. Cl.

**H01M 4/38**

(21) Application number: **05216245**

(22) Date of filing: **31 . 08 . 93**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**TADOKORO MIKIYAKI**  
**MIZUTAKI FUSAGO**  
**FUKUDA HIROSHI**

**(54) MANUFACTURE OF METAL HYDRIDE  
ELECTRODE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance high rate charge/discharge performance in the initial stage, low temperature charge/discharge performance, and to lengthen cycle life by conducting surface treatment to a hydrogen storage alloy whose uneven strain is specified by using an acidic aqueous solution with specified pH.

CONSTITUTION: Surface treatment is conducted to a hydrogen storage alloy with an uneven strain of  $5 \times 10^{-3}$  or less by using an acidic aqueous solution with pH of

0.5-3.5, and an electrode for metal hydride storage battery using the hydrogen storage alloy as a negative electrode material is obtained. The surface treatment is conducted in the crushing process of a hydrogen storage alloy ingot, or before the electrode is prepared, or to the electrode. By conducting the surface treatment, the surface of the hydrogen storage alloy is dissolved with hydrogen evolved, and hydrogen evolved is stored again in the hydrogen storage alloy. During this process, cracks are generated and new active sites are produced to enhance the activity of the alloy.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-73878

(43) 公開日 平成7年(1995)3月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/38

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-216245

(22) 出願日 平成5年(1993)8月31日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 田所 幹朗

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 水瀬 房吾

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 福田 博

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 金属水素化物電極の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 充放電初期の高率充放電、低温充放電、及び、充放電サイクル寿命の長い金属水素化物電極の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 水素吸蔵合金を負極材料に用いた金属水素化物電極の製造方法において、不均一歪みが $3.5 \times 10^{-3}$ 以下の水素吸蔵合金に対してpH値が0.5～3.5の酸性水溶液により表面処理を行うステップを有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素吸蔵合金を負極材料に用いた金属水素化物電極の製造方法において、

不均一歪みが  $3.5 \times 10^{-3}$  以下の水素吸蔵合金に対して pH 値が 0.5 ～ 3.5 の酸性水溶液により表面処理を行うステップを有することを特徴とする金属水素化物蓄電池電極の製造方法。

【請求項 2】 上記酸性水溶液により表面処理を行うステップが水素吸蔵合金鋳塊の粉碎時に行われることを特徴とする請求項 1 記載の金属水素化物電極の製造方法。

【請求項 3】 上記酸性水溶液により表面処理を行うステップが電極を作製する前の水素吸蔵合金粉末に対して行われることを特徴とする請求項 1 記載の金属水素化物電極の製造方法。

【請求項 4】 上記酸性水溶液による表面処理が、電極に対して行われることを特徴とする請求項 1 記載の金属水素化物電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 水素吸蔵合金を負極に用いた金属水素化物蓄電池の製造方法に関し、詳しくはその負極の材料である水素吸蔵合金の表面処理に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から広く用いられている蓄電池としては、鉛蓄電池、及び、ニッケル-カドミウム電池がある。しかし、近年、これら電池より軽量で且つ高容量となる可能性があるということで、特に常圧で負極活物質である水素を可逆的に吸蔵、及び、放出することのできる水素吸蔵合金を負極に用い、水酸化ニッケルなどの金属酸化物を正極活物質とする電極を正極に用いた金属-水素アルカリ蓄電池が注目されている。

【0003】 従来から、この金属-水素アルカリ蓄電池の電池特性を向上させるために、様々な表面の改質処理が施された水素吸蔵合金が、負極材料として用いられている。例えば、特公平 4-79474 号公報では、水素吸蔵合金の表面をアルカリ水溶液を用いて処理を行っている。この方法によればアルカリ処理を行うことにより、水素吸蔵合金表面にニッケルリッチな層が形成される。

【0004】 ニッケルは酸素の還元反応の触媒となるため、ニッケルリッチな層が水素吸蔵合金表面に形成されることで、過充電時の正極から放出される、酸素ガスの吸収が合金表面で円滑に進行するために電池内圧の上昇が抑制され充放電サイクル特性が向上する。また、特開平 3-98259 号公報では、水素吸蔵合金を 60℃ 以上の加熱水で表面処理をする方法が開示されている。この方法で処理を行った水素吸蔵合金も表面にニッケルリッチな層が形成され、上記と同様に充放電サイクル特性が向上する。

【0005】 ところが、これら表面処理合金は、充放電

サイクル特性には優れているが、ニッケルリッチな層以外に、水素吸蔵合金表面に水酸化物が形成されるために水素吸蔵合金間の接触抵抗が大きく、活性度が悪く、特に充放電サイクル初期の高率充放電特性、及び低温放電特性が悪いという問題点があった。このような、充放電サイクル初期の高率放電特性や、低温放電特性を向上させるための方法として以下に示すような方法が提案されている。

①特開平 3-152868 号公報に開示された方法

この方法では、合金の初期活性化を阻害する緻密な酸素膜を、酸処理により除去してから、アルカリ処理を施すことにより高率充放電にも優れ、且つ、ガス吸収能の優れた金属水素化物電極が実現できることが開示されている。

②特開平 1-132048 号公報に開示された方法

この方法では、酸処理をして焼結することにより、高率充放電に優れ、且つ充放電サイクル特性に優れた金属水素化物電極を実現できることが開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記した

①、②の処理方法でも、以下のような問題が生じる。

①特開平 3-152868 号公報に開示された方法の問題点

この処理方法を用いても、低温放電特性は十分なものではなく、さらなる向上が必要であるという問題があった。

②特開平 1-132048 号公報に開示された方法の問題点

この方法は、焼結式電極についてのものであり、焼結式電極は製造工程が煩雑であるため、生産性が非常に悪いという問題があった。

【0007】 非焼結式電極において、従来の合金にこの酸処理を行うと、酸処理によって合金表面が溶解する際に発生した水素を合金が再度吸収し、この水素吸収の際に合金に割れが生じ、新しい活性面が生成し、合金の活性度は向上する。しかしながら、この水素吸収時の合金表面の割れが大きくなると、充放電サイクルを行っている間に、合金が酸化され、合金の劣化が進行してしまう。合金が劣化することで充放電効率が低下し、充放電サイクル特性が悪くなってしまうという問題がある。

【0008】 本発明は、上記問題点に鑑み、充放電初期の高率充放電、低温充放電、及び、充放電サイクル寿命の長い金属水素化物電極の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を、達成するために本発明は、水素吸蔵合金を負極材料に用いた金属水素化物電極の製造方法において、不均一歪みが  $3.5 \times 10^{-3}$  以下の水素吸蔵合金に対して pH 値が 0.5 ～ 3.5 の酸性水溶液により表面処理を行うステップを有

することを特徴とする。

【0010】また、上記酸性水溶液により表面処理を行うステップが、水素吸蔵合金鋳塊の粉碎時に行われることを特徴とする。或いは、上記酸性水溶液により表面処理を行うステップが、電極を作製する前の水素吸蔵合金粉末に対して行われることを特徴とする。或いは、上記酸性水溶液による表面処理が、電極に対して行われることを特徴とする。

【0011】

【作用】上記のように構成することにより、以下のよう  
な作用が得られる。水素吸蔵合金をpH値が0.5～  
3.5の酸性水溶液により表面処理を施すと、まず、水  
素吸蔵合金の表面が水素を発生しながら溶解する。この  
合金の溶解により発生した水素は、再度、水素吸蔵合金  
に吸蔵される。水素吸蔵合金に水素が吸収される際に、  
金属に亀裂が生じ、新たな活性面が生成され合金の活性  
度が向上する。このように、合金の活性度が向上する  
と、高率放電特性、及び、低温放電特性は上昇する。

【0012】また、本発明の水素吸蔵合金は、不均一歪  
みが $3.5 \times 10^{-3}$ 以下であるため、結晶性に優れてお  
り、酸処理をおこなっても大きな割れが生じることはな  
く、また、充放電サイクルを進行させた際も微粉化が進  
行し過ぎることはなく放電サイクル寿命が短くなること  
はない。さらに、水素吸蔵合金の主成分であるニッケル  
よりも他の合金の成分の方が酸性領域での溶解度が大き  
く、酸に浸漬することによって選択的に溶解し、水素吸  
蔵合金表面にはニッケルリッチな層が形成される。ニッ  
ケルは水素吸蔵合金の酸素ガス吸収の触媒になるため  
に、このニッケルリッチ層において過充電時の酸素ガス  
吸収が円滑に進行し、電池内圧の上昇が抑制される。電  
池内圧の上昇の抑制は安全弁からのリークを防ぎ、充放  
電サイクル寿命の向上に効果がある。

【0013】尚、上記した不均一歪みとは、以下のよう  
に定義される値である。ラウエカメラ等でデバイ環を測  
定した際に、このデバイ環がブロードになる現象の原因  
の1つであって、下記数1によって定義される。

【0014】

【数1】

$$\eta = \frac{\beta'}{2 \tan \theta}$$

$\eta$  : 不均一歪み

$\beta'$  : 積分幅

$\theta$  : 回折線のブラッグ角

【0015】

【実施例】本発明の一例に係る実施例について以下に説  
明を行う。

【電水素吸蔵合金極の作製方法】まず、以下のようにし  
て、電極用水素吸蔵合金粉末を作製した。市販のミッシ  
ュメタルMm (La、Ce、Nd、Pr等の希土類元素  
の混合物)、Ni、Co、及び、Mnを用い元素比でM  
m: Ni: Co: Al: Mnが1: 3.4: 0.8:  
0.2: 0.6となるように秤量して混合した。次に、  
この混合物をアルゴン不活性雰囲気下の高周波溶解炉に  
て溶解し、冷却を行って、 $MmNi_{3.4}Co_{0.8}Al_{0.2}Mn_{0.6}$   
で示される水素吸蔵合金鋳塊を作製した。

この時点での水素吸蔵合金の不均一歪みは $5.4 \times 10^{-3}$   
であり、この水素吸蔵合金鋳塊を以下水素吸蔵合金鋳  
塊 ( $M_1$ ) と称する。

【0016】次に、上記水素吸蔵合金鋳塊 ( $M_1$ ) を不  
活性ガス中、 $1000^\circ\text{C}$ で8時間アニール処理を行い、  
アニール処理後、この合金鋳塊を不活性ガス雰囲気下で  
平均粒径 $150 \mu\text{m}$ になるように粉碎し、水素吸蔵合金  
粉末を作製した。このように作製された合金の不均一歪  
みは $2.5 \times 10^{-3}$ であり、この水素吸蔵合金粉末を以  
下水素吸蔵合金粉末 ( $M_2$ ) と称する。

【0017】さらに上記水素吸蔵合金粉末 ( $M_2$ ) を、  
pH=1の塩酸溶液に20分間浸し、その後イオン交換  
水で十分洗浄を行い、乾燥させて、電極用水素吸蔵合金  
粉末を作製した。このようにして作製した電極用水素吸  
蔵合金粉末と、所定量の添加物質とを混合した後、結着  
剤としてポリテトラフルオロエチレン粉末を活物質重量  
に対して5重量%加えて混練し、ペーストを作製した。

【0018】このペーストをパンチングメタルからなる  
集電体の両面に塗着後、プレスして金属水素化物電極を  
作製した。

【電池の組立】上記のように作製された金属水素化物電  
極と、公知の焼結式ニッケル極とを、不織布からなるセ  
パレータを介して捲回し、電極群を作製した。この電極  
群を外装缶に挿入し、さらに30重量%の水酸化カリウ  
ム水溶液を上記外装缶に注液したのち、外装缶を密閉す  
ることにより理論容量が $1000 \text{mAh}$ の円筒型ニッ  
ケル-水素蓄電池を作製した。

【0019】このようにして作製された電池を以下 ( $A_1$ )  
電池と称する。

【実施例2】上記水素吸蔵合金鋳塊 ( $M_1$ ) を不活性ガ  
ス中で、一旦 $500 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、粉碎された水素  
吸蔵合金を、今度はpH=1の塩酸水溶液中でボールミ  
ルを用いて平均粒径が $150 \mu\text{m}$ 以下に成るように粉碎  
し、イオン交換水による洗浄を行った後、乾燥を行い電  
極用水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0020】このように作製した電極用水素吸蔵合金粉  
末を用いて上記実施例1と同様に電極及び電池を作製し  
た。このように作製した電池を、以下 ( $A_2$ ) 電池と称  
する。

【比較例1】上記水素吸蔵合金粉末 ( $M_2$ ) をpH=1  
4の水酸化カリウムを用い $80^\circ\text{C}$ で1時間浸漬し、イオ

ン交換水で洗浄の後、乾燥を行い、電極用水素吸蔵合金粉末を作製し、当該電極用水素吸蔵合金粉末を用いて、上記実施例 1 と同様にして電極及び、電池の作製を行った。

【0021】このように作製した電池を以下 ( $X_1$ ) 電池と称する。

(比較例 2) 上記水素吸蔵合金粉末 ( $M_2$ ) に対して、実施例 1 と同様の酸による表面処理を行った後、乾燥させずに上記比較例 1 と同様のアルカリによる表面処理を行い、イオン交換水で十分水洗いした後、乾燥をおこな

って電極用水素吸蔵合金粉末を作製し、当該水素吸蔵合金を用いて、上記実施例 1 と同様にして電極、及び電池の作製を行った。

【0022】このように作製した電池を以下 ( $X_2$ ) 電池と称する。

(比較例 3) 上記水素吸蔵合金粉末 ( $M_2$ ) をそのまま電極用水素吸蔵合金粉末とし、上記実施例 1 と同様にして電極及び電池の作製を行った。このように作製した電池を以下 ( $X_3$ ) と称する。

(比較例 4) 上記水素吸蔵合金粉末 ( $M_1$ ) を平均粒径が  $150 \mu m$  以下となるように粉碎し、電極用水素吸蔵合金粉末 (不均一歪みは  $5.4 \times 10^{-3}$ ) を作製した。この水素吸蔵合金粉末を以下、水素吸蔵合金粉末 ( $M_3$ ) と称する。

【0023】この水素吸蔵合金粉末 ( $M_3$ ) に対して、上記実施例 1 と同様の酸による表面処理を行い、イオン交換水で十分に洗浄したのち、乾燥を行い、電極用水素吸蔵合金粉末を作製した。さらに、当該水素吸蔵合金を用いて、実施例 1 と同様にして電極及び電池の作製を行った。

【0024】このように作製した電池を以下 ( $X_4$ ) 電池と称する。

(比較例 5) 上記実施例 1 の水素吸蔵合金粉末 ( $M_1$ ) を実施例 2 と同様に、 $500 \mu m$  以下に一次粉碎した

後、 $pH=1$  の塩酸水溶液中で、ボールミルを用い、平均粒径が  $150 \mu m$  以下になるように粉碎し、イオン交換水で十分に洗浄したのち、乾燥を行い電極用水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0025】さらに、当該水素吸蔵合金を用いて、上記実施例 1 と同様に、電極、及び、電池の作製を行った。このように作製した電池を以下 ( $X_5$ ) 電池と称する。

(比較例 6) 上記比較例 4 の水素吸蔵合金粉末 ( $M_3$ ) に対して、上記比較例 1 と同様のアルカリによる表面処理を行い、イオン交換水で十分に水洗いした後、乾燥を行い、電極用水素吸蔵合金粉末を作製した。

【0026】さらに、当該電極用水素吸蔵合金粉末を用いて、上記実施例 1 と同様にして電極、及び電池の作製を行った。このように作製した、電池を以下 ( $X_6$ ) 電池と称する。

(比較例 7) 上記比較例 4 の水素吸蔵合金粉末 ( $M_3$ ) に対して、実施例 1 と同様の酸による処理を行い、乾燥させずに上記比較例 1 と同様のアルカリによる処理を行い、イオン交換水で十分水洗いした後、乾燥をおこなって電極用水素吸蔵合金粉末を作製し、当該水素吸蔵合金を用いて、上記実施例 1 と同様にして電極、及び電池の作製を行った。

【0027】このように作製した電池を以下 ( $X_7$ ) 電池と称する。

(比較例 8) 上記比較例 4 の水素吸蔵合金粉末 ( $M_3$ ) を電極用水素吸蔵合金粉末とし、当該電極用水素吸蔵合金粉末を用いて、上記実施例 1 と同様に電極、及び電池の作製をおこなった。

【0028】このように作製された電池を以下、

( $X_8$ ) 電池と称する。上記の電池について、水素吸蔵合金の不均一歪み、及び、合金の表面処理方法を一覧表にしたので、下記表 1 に示す。

【0029】

【表 1】

電池	合金の不均一歪み	処理方法
A <sub>1</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	処理溶液HCl pH=1 処理温度25℃ 処理時間20分
A <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	HCl(pH=1)中で合金を粉砕
X <sub>1</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	処理溶液KOH pH=14 処理温度80℃ 処理時間 1時間
X <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	A <sub>1</sub> と同様の処理後、乾燥せずにX <sub>1</sub> と同様の処理
X <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-3}$	未処理
X <sub>4</sub>	$5.4 \times 10^{-3}$	処理溶液HCl pH=1 処理温度25℃ 処理時間20分
X <sub>5</sub>	$5.4 \times 10^{-3}$	HCl(pH=1)中で合金を粉砕
X <sub>6</sub>	$5.4 \times 10^{-3}$	処理溶液KOH pH=14 処理温度80℃ 処理時間 1時間
X <sub>7</sub>	$5.4 \times 10^{-3}$	A <sub>1</sub> と同様の処理後、乾燥せずにX <sub>1</sub> と同様の処理
X <sub>8</sub>	$5.4 \times 10^{-3}$	未処理

【0030】(実験1)上記実施例の(A<sub>1</sub>)、  
(A<sub>2</sub>)電池、及び比較例の(X<sub>1</sub>)～(X<sub>8</sub>)電池を  
用いて、①電池内圧、②高率放電特性、③低温放電特  
性、④充放電サイクル寿命を調べたので、その結果を下  
記表2～表5に示す。尚、実験に先立ち、各電池に対し  
て以下に示すような方法で活性化を行った。

【0031】各電池を、100mAで16時間充電し、  
1時間休止した後、200mAで電圧が1.0Vになる  
まで放電し、1時間休止するという充放電サイクルを室  
温で3サイクル行った。このように活性化された電池に  
対して行われたそれぞれの実験の条件を以下に示す。

#### ① 電池内圧

室温で1000mAで充電し、200%充電時(充電開  
始から2時間後)の電池内圧を測定した。

#### ② 高率放電特性

室温において、100mAで16時間充電し、1時間休  
止の後、4000mAで、1.0Vになるまで放電を行  
い、1時間休止して、各電池の放電容量を測定した。

#### ③ 低温放電特性

室温において100mAで16時間充電し、0℃で1時  
間休止した後、0℃、1000mAで1.0Vになるま  
で放電を行い、各電池の放電容量を測定した。

#### ④ 充放電サイクル特性

室温において、1500mAで48分充電をし、1時間  
休止の後、1500mAで1.0Vになるまで放電をお  
こない、1時間休止するという充放電サイクルを電池容  
量が500mAhになるまで、繰り返し行い、サイクル  
数を調べた。

【0032】

【表2】

20

#### 電池内圧

電池	電池内圧(kg/cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub>	10.1
A <sub>2</sub>	9.8
X <sub>1</sub>	11.5
X <sub>2</sub>	10.2
X <sub>3</sub>	15.3
X <sub>4</sub>	19.2
X <sub>5</sub>	20.1
X <sub>6</sub>	19.7
X <sub>7</sub>	18.9
X <sub>8</sub>	18.2

【0033】

【表3】

30

40

高率放電特性

電池	放電容量 (mAh)
A <sub>1</sub>	905
A <sub>2</sub>	895
X <sub>1</sub>	752
X <sub>2</sub>	767
X <sub>3</sub>	800
X <sub>4</sub>	915
X <sub>5</sub>	904
X <sub>6</sub>	793
X <sub>7</sub>	815
X <sub>8</sub>	850

【0034】

【表4】

低温放電特性

電池	放電容量 (mAh)
A <sub>1</sub>	904
A <sub>2</sub>	897
X <sub>1</sub>	318
X <sub>2</sub>	420
X <sub>3</sub>	615
X <sub>4</sub>	917
X <sub>5</sub>	906
X <sub>6</sub>	431
X <sub>7</sub>	487
X <sub>8</sub>	895

【0035】

【表5】

充放電サイクル寿命

電池	充放電サイクル寿命 (回)
A <sub>1</sub>	1123
A <sub>2</sub>	1154
X <sub>1</sub>	925
X <sub>2</sub>	957
X <sub>3</sub>	917
X <sub>4</sub>	575
X <sub>5</sub>	543
X <sub>6</sub>	602
X <sub>7</sub>	622
X <sub>8</sub>	619

10

【0036】上記表1から明らかなように、本発明の (A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>) 電池は、内圧上昇を低く抑えることができた。また表4に示されるように、(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>) 電池は充放電サイクル寿命も向上した。一方、同様の酸処理を行った (X<sub>4</sub>)、(X<sub>5</sub>) 電池の充放電サイクル寿命が短いのは、不均一歪みが大きく、水素吸蔵の際の微粉化が進行し過ぎてしまい、合金の酸化による劣化が進行し、充放電サイクル特性が低下したものと考えられる。

【0037】高率放電特性、低温放電特性については、本発明の (A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>) 電池、及び、比較例の (X<sub>4</sub>)、(X<sub>5</sub>) 電池は、何れも良好な値を示した。しかしながら、(A<sub>1</sub>)、(A<sub>2</sub>) (X<sub>4</sub>)、(X<sub>5</sub>) 電池それぞれの放電容量と未処理の (X<sub>3</sub>)、(X<sub>8</sub>) 電池と比較すると、本発明の不均一歪みの低いものの方がより上昇の幅が大きいことがわかり、酸処理がより効果的に働いていることがわかる。

【0038】上記した実験結果から明らかなように、高率放電特性、低温放電特性、充放電サイクル寿命、全ての点で優れていたのは、酸処理を不均一歪みが  $2.5 \times 10^{-3}$  の合金に施したものを電極材料として用いた電池であった。

(実験2) 上記実験1の充放電サイクル特性の実験結果より、不均一歪みが大きいものは、酸処理を行っても充放電サイクル寿命の向上がみられなかった。

【0039】そこで、不均一歪みの大きさと、充放電サイクル寿命の関係を調べたので、その結果を図1に示す。この実験の条件は、以下に示す通りである。不均一歪みが異なる水素吸蔵合金を用いて、上記実施例1と同様の酸処理、電極、電池の作製を行い、上記実験1の④充放電サイクル特性の測定と同様の条件で実験を行った。

【0040】尚、合金の不均一歪みは、合金作製時の冷却速度と、アニール処理によって調整した。図1から明

らかなように、不均一歪みが $3.5 \times 10^{-3}$ 以下の合金について良好な値が得られた。

(実験3) 充放電サイクル寿命と酸処理を行う溶液のpH値との関係を調べたので、その結果を図2に示す。

【0041】この実験の実験条件は、以下に示す通りである。水素吸蔵合金(M<sub>2</sub>) (不均一歪み $2.5 \times 10^{-3}$ )に対する酸処理の際のpH値を変化させる以外は、上記実施例1と同様に電極、電池の作製を行い、上記実験1の④充放電サイクル寿命の測定と同様の条件で実験を行った。図2から明らかなように、pH値が0.5～

3.5で処理した場合、良好な充放電サイクル寿命が得られた。

(実験4) 高率放電特性と酸処理を行う溶液のpH値との関係を調べたので、その結果を図3に示す。

【0042】この実験の実験条件は、以下に示す通りである。水素吸蔵合金(M<sub>2</sub>) (不均一歪み $2.5 \times 10^{-3}$ )に対する酸処理の際のpH値を変化させる以外は、上記実施例1と同様に電極、電池の作製を行い、上記実験1の②高率充放電特性の測定と同様の条件で実験を行った。図3から明らかなように、pH値が0.5～3.5で処理した場合、良好な高率充放電特性が得られた。

(実験5) 上記実験1の高率放電特性の結果より、高率充放電の特性の上昇についての酸処理の効果が、不均一歪みの大きいものと比べて、不均一歪みの小さいもののほうが、顕著であった。

【0043】そこで、高率放電特性における、不均一歪みと酸処理の効果との関係を調べたので、図4にその結果を示す。この実験の実験条件は、以下に示す通りである。不均一歪みが異なる水素吸蔵合金粉末を用意し、同じ不均一歪みを有する合金で上記実施例1と同様の酸処理をおこなったものと、何の処理も行わないものについてそれぞれ電極、電池の作製を行い、上記実験1の②高率充放電特性の測定と同様の条件で実験を行った。

【0044】尚、合金の不均一歪みは、合金作製時の冷却速度と、アニール処理によって調整した。図4から明らかなように、未処理のままでは、合金の活性度が低い

ため高率充放電特性も低い不均一歪みが小さい水素吸蔵合金を用いた電池も、酸処理を行うことで、高率放電特性を上昇させることができた。

【0045】尚、低温放電特性と、酸性溶液のpH値の関係、また不均一歪みとの関係の実験結果は示していないが、低温放電特性は、高率放電特性と同様に水素吸蔵合金の活性度に寄与するので、低温放電特性も、高率充放電特性と同様の傾向を示し、同様の結果が得られると考えられる。以上、実験2～5の結果から、酸処理は不均一歪みが $3.5 \times 10^{-3}$ 以下の水素吸蔵合金に対して、0.5～3.5のpH値の酸性溶液で行うのが望ましいことが判った。

#### 10 (その他の事項)

① 上記実施例では、酸として塩酸を使用した本発明の効果はpH値に起因すると考えられるため、pH値が同じであれば、酸の種類はこれに限ることはない。

② 水素吸蔵合金の組成についても、上記したものに限ることはなく、また、上記実施例では希土類金属-Ni系の水素吸蔵合金を用いたが、Ti-Ni系の水素吸蔵合金にも同様の効果が認められる。

③ 上記実施例では、水素吸蔵合金塊の粉碎時、或いは、粉碎後の水素吸蔵合金に対して酸処理を行う場合について記載したが、未処理の水素吸蔵合金をもちいて電極を作製し、この電極に対して酸処理を行っても同様の効果が得られる。

#### 【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、酸処理により、水素吸蔵合金の活性度が向上し、充放電サイクル初期の高率放電特性、及び、低温放電特性が向上した。また、電極材料として用いた水素吸蔵合金の不均一歪みが $3.5 \times 10^{-3}$ であることから、酸処理を行っても、微粉化が進行することなく充放電サイクル寿命の長寿命化を図ることができた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】不均一歪みと充放電サイクル寿命との関係を示すグラフである。

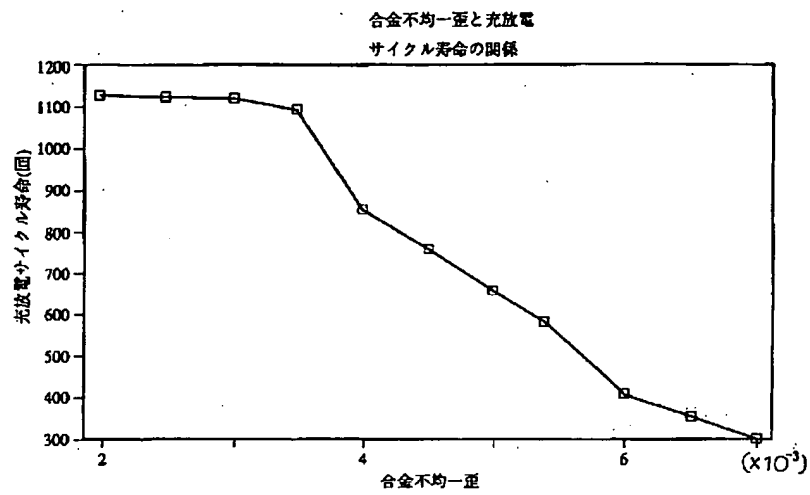
【図2】酸処理時のpH値と充放電サイクル寿命との関係を示すグラフである。

【図3】酸処理時のpH値と高率放電特性との関係を示す図である。

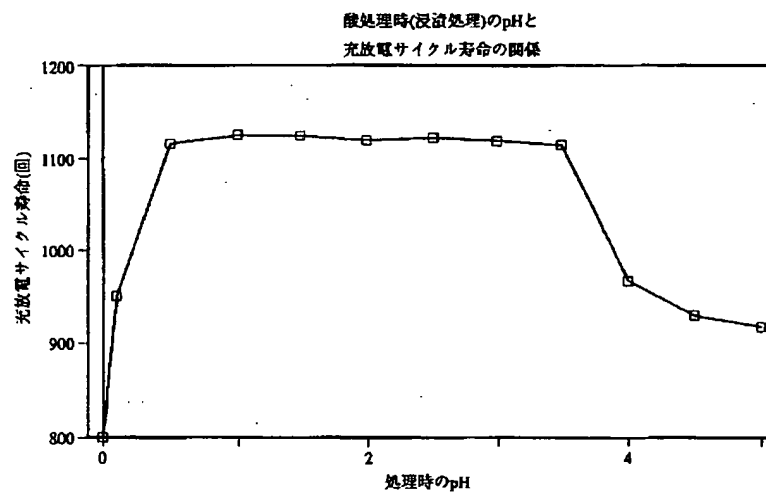
【図4】不均一歪みと高率放電特性との関係を示すグラフである。



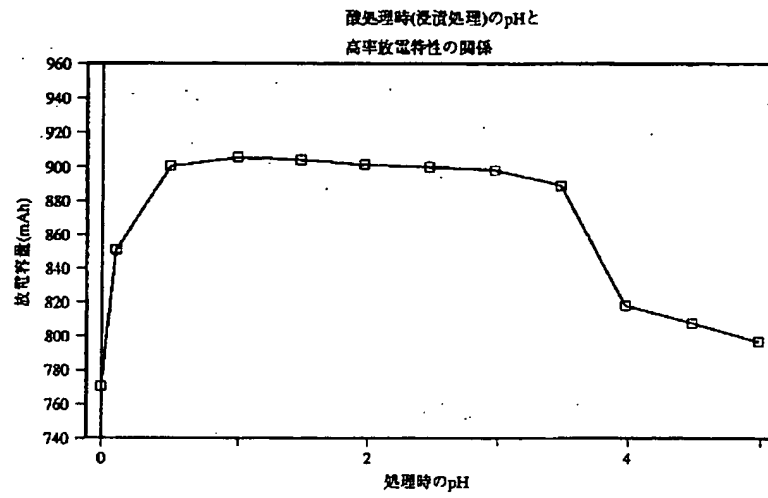
【図1】



【図2】



【図 3】



【図 4】

